第27卷 第1期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.1
2015年1月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jan. 2015

一种可内生 Al_2O_3 扩散障的 δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3 涂层体系

谭晓晓 彭 晓

中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要: 通过对Ni-Cr_2O_3复合镀层620 ℃部分渗铝制备了δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3涂层体系。Cr_2O_3颗粒在渗铝的过程中和Al反应生成更为稳定的Al_2O_3。1000 ℃恒温氧化20 h后发现,铝化物涂层和复合镀层内掺杂的Cr_2O_3颗粒完全转化为Al_2O_3,并在铝化物涂层/Ni镀层界面自发形成了一层Al_2O_3富集层,该富集层起扩散障作用,阻碍铝化物涂层因互扩散所致的退化。

关键词: 铝化物涂层 扩散障 复合电镀 氧化 互扩散

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)01-0049-05

A δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3 Coating System with Ability of Self-formation of a Diffusion Barrier of Al_2O_3 at High Temperature

TAN Xiaoxiao, PENG Xiao

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: A δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3 coating system was prepared by aluminizing partially a pre-electrodeposited Ni-Cr_2O_3 film on pure Ni by means of a conventional pack cementation process at 620 ℃, during which a part of Cr_2O_3 particles reacted with Al to form more stable oxide of Al_2O_3. After oxidation at 1000 ℃ for 20 h, Cr_2O_3 particles in the aluminide coating and the rest electrodeposited composite film all transformed into Al_2O_3 particles, therewith at the interface aluminide/Ni, an Al_2O_3-rich layer might form and then act as a diffusion barrier to mitigate the inter diffusion between the aluminide coating and the Ni-substrate.

Key words: aluminide coating, diffusion barrier, electroplating, oxidation, interdiffusion

1 前言

扩散铝化物涂层是工业应用最早的高温防护涂层,其广泛应用于航空航天、能源等领域的高温部件上[1]。但其在实际使用过程中会发生退化,不仅通过氧化也通过涂层和基体之间的互扩散。对于铝化物涂层的抗氧化性能,目前存在的主要问题是热生长Al_2O_3膜易在降温或热循环过程中剥落[2]。因此,在20世纪70年代出现了众多改进型铝化物涂层,其中向铝化物涂层中加入Pt或者稀土元素可以显著提高氧化膜的黏附性能[3,4],但其对于阻碍涂层和基体之间互扩散的效果有限。涂层和基体之间的互扩散不仅导致涂层退化,而且扩散到基体中的Al会导致基体脆性相的产生,危害合金基体的力学性能[5]。为阻碍涂层和基体的互扩散,在涂层和基体之间施加一层扩散障是一种有效的方法。目前的扩散障主要分为两种,金属基扩散障 (例如Re-Cr-Ni、Ni-W、Hf) 和陶瓷基扩散障 (例如Al-O-N、TiN、Cr-O-N)[6,7]。陶瓷基扩散障由于具有突出的元素阻挡能力和较高的结构稳定性是比较理想的扩散障。但由于工艺

定稿日期: 2014-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51071162) 资助

作者简介: 谭晓晓,女,1988年生,博士生

通讯作者: 彭晓,E-mail: xpeng@imr.ac.cn,研究方向为金属材料的腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.087

的限制，其极少应用于扩散铝化物涂层/合金体系。

最近，本课题组通过在样品上预置Ni-CeO_2复合镀层并控制渗铝时间未将镀层渗透，制备了有Ni-CeO_2复合镀层剩余的δ-Ni_2Al_3-CeO_2/Ni-CeO_2涂层体系[9]。在高温条件下，铝化物涂层/Ni-CeO_2界面因Al和Ni的互扩散向复合镀层内迁移。界面在迁移过程中，可以拖曳弥散分布在Ni-CeO_2复合镀层中的CeO_2颗粒一起移动，从而造成CeO_2颗粒在界面的富集。该CeO_2富集层可阻碍界面互扩散，起扩散障作用。据此，我们提出了可阐述CeO_2扩散障内生机制的“界面拖曳模型”。从对“界面拖曳模型”的描述上可知，剩余Ni-CeO_2复合镀层的存在是形成CeO_2扩散障的前提条件。本文中，以前期的工作为基础，采用相同的实验方法制备了有Ni-Cr_2O_3复合镀层剩余的δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3涂层体系，旨在研究Cr_2O_3颗粒是否也具有形成扩散障层的能力,并验证“界面拖曳模型”的普适性。

2 实验方法

将工业纯Ni板线切割成15 mm×10 mm×2 mm的样品。预磨至800#的样品在丙酮超声清洗去油，而后即可进行复合电沉积，相应的镀液成分和工艺参数见文献[10]。本实验所用的纳米Cr_2O_3颗粒平均尺寸约为40 nm，如图1所示。在复合电镀前，将掺杂了纳米颗粒的镀液在超声波清洗器中超声30 min，尽量减少纳米颗粒的团聚。制备的Ni-Cr_2O_3复合镀层约为60 μm，Cr_2O_3的含量约为4.3%。同时，采用相同的工艺制备未掺杂的纯Ni镀层作为对比样品。

将电镀后的样品采用固体粉末包埋法在620 ℃渗铝5 h，得到掺杂和未掺杂Cr_2O_3的渗铝涂层，渗剂成分见文献[10]。渗铝后的样品在Thermo Cahn 700型高温热天平中1000 ℃恒温氧化20 h。采用JEOL-2100F型透射电镜 (TEM)和INSPECT F型扫描电镜 (SEM)/能谱分析仪 (EDS) 等分析观察渗铝涂层的结构和相成分随时间的变化情况。

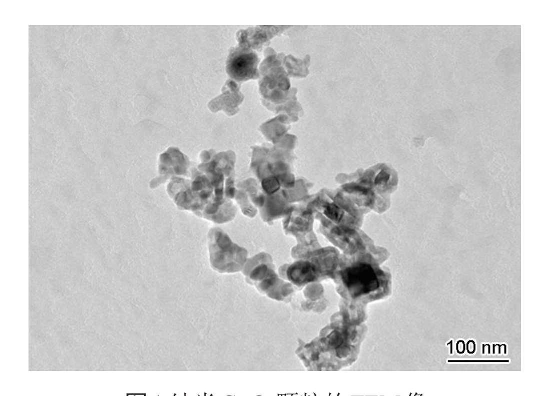


图1 纳米Cr_2O_3颗粒的TEM像

Fig.1 TEM image of the Cr_2O_3 nanoparticles

3 实验结果

3.1 渗铝涂层的制备

根据以前的研究结果可知，在该工艺参数下得到的铝化物涂层生长主要靠铝的向内扩散，为δ-Ni_2Al_3相[9,10]。图2所示的分别是Ni-Cr_2O_3复合镀层和纯Ni镀层渗铝后的截面形貌。从图中可以看出，铝化物层的厚度均约为50 μm。对Cr_2O_3掺杂的铝化物涂层 (图2a)，可以明显看到有Ni-Cr_2O_3复合镀层剩余，因此，将该体系称为δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3体系。同理，未掺杂体系称为δ-Ni_2Al_3/Ni体系。

通过计算可知，T=900 K (约为渗铝温度) 时[11]，

$$\mathrm{Al + 2/3Ni = 1/3Ni_2Al_3} \quad \Delta G = -89.5\ \mathrm{kJ/mol} \tag{1}$$

$$\mathrm{Al + 1/2Cr_2O_3 = 1/2Al_2O_3 + Cr} \quad \Delta G = -246.2\ \mathrm{kJ/mol} \tag{2}$$

由于式 (2) 的吉布斯自由能远低于式 (1)，故从热力学看，Cr_2O_3颗粒渗铝过程中可以和Al反应，生成Al_2O_3和Cr。δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3涂层截面扫描透射照片和相应的元素面分布情况如图3所示。从Cr和O的面分布图中可以看到，这两种元素的分布并不完全重合。例如位置1，该区域Cr富集，但O并不富集，可见在渗铝过程中的确发生了反应 (2)。

δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3涂层的放大图如图4所示，从图中可以看到灰色的基体中有深灰色部分 (如A所

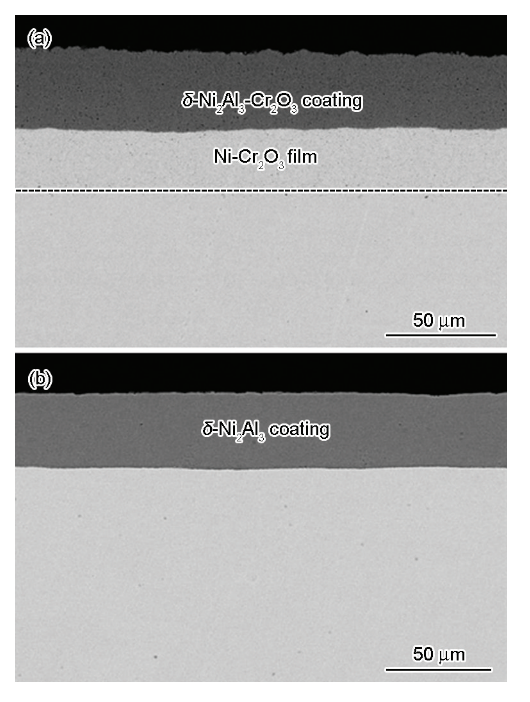


图2 Ni-Cr_2O_3复合镀层和纯Ni镀层渗铝后δ-Ni_2Al_3涂层的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional SEM morphologies of the δ-Ni_2Al_3 coating on Ni-Cr_2O_3 film (a) and pure Ni film (b)

示)、黑色的部分 (如 B 所示) 以及白亮的颗粒 (如 C 所示)，相应的 EDS 结果如表 1 所示。对于上述反应 (2)，从动力学上看，如果 δ-Ni_2Al_3 涂层中掺杂的 Cr_2O_3 颗粒较小，其可以在较短的时间完全转化成 Al_2O_3，如 B (Cr 含量极低)；如果 Cr_2O_3 颗粒较大，在渗铝时间内可能只有一部分和 Al 反应生成 Al_2O_3 和 Cr，还有 Cr_2O_3 剩余，此时颗粒以 (Cr_2O_3+Al_2O_3) 形式存在，如 A。由于 Cr 在 Ni_2Al_3 中的溶解度极低 (1000 ℃下仅为 4% (原子分数)[12])，故在降温过程中，以颗粒形式析出，如 C (Cr 含量较高，没有 O 存在)。

3.2 氧化形貌和结构

由于涂层的氧化及涂层和基体间的元素互扩散，δ-Ni_2Al_3 相会逐渐退化为 β-NiAl、γ'-Ni_3Al 甚至 γ-Ni(Al)。掺杂和未掺杂 Cr_2O_3 的 δ-Ni_2Al_3 涂层 1000 ℃恒温氧化 20 h 后 XRD 结果 (见图 5) 表明，保温过程中，铝化物涂层表面氧化生成 Al_2O_3 膜，同时 δ-Ni_2Al_3 相退化为富 Ni 的 β-NiAl 相($Ni_{1.1}Al_{0.9}$，JPSD44-1185)。图 6a 为 δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3 体系氧化后的截面形貌和相应的 EDS 线扫描结果。EDS 结果表明，涂层厚度约为 35 μm，其内部某处的 Al 成分为 38% (如箭头所示)。从热力学上看，一旦一层完整的 Al_2O_3 膜在表面形成，氧化膜/基体界面的氧分压将降低至 Al_2O_3/Al 的平衡氧分压，这时氧化膜以下整个体系的 Cr_2O_3 颗粒不能稳定存在。Cr_2O_3 分解出的 O^{2-} 将和体系内部的 Al^{3+} 结合生成 Al_2O_3。由线扫结果可以看到，O 浓度变化曲线出现高峰处 Al 浓度均出现峰值 (如铝化物/复合镀层界面以及原始 Ni-Cr_2O_3 镀层内

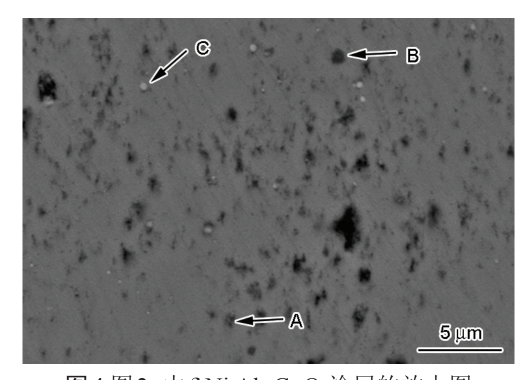


图 4 图 2a 中 δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3 涂层的放大图

Fig.4 Magnified image of a δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3 coating area in Fig.2a

表 1 图 4 中相应区域的 EDS 点分析结果

Table 1 EDS point analysis results of the corresponding areas in Fig.4

(atomic fraction / %)

Point	O	Cr	Al	Ni
A	9.5	4.5	48	38
B	44	0.5	41	14.5
C	---	10.9	58.1	31
Average	---	1.6	63.9	34.5

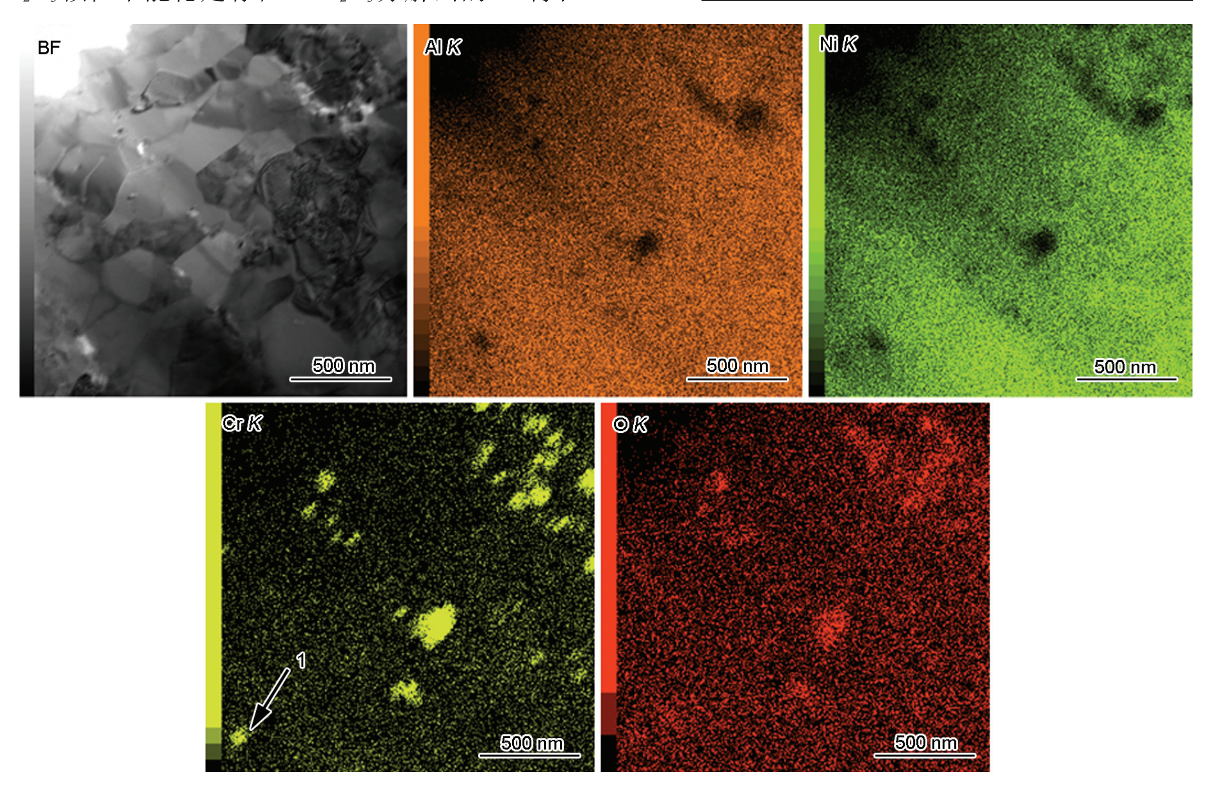
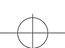


图 3 Cr_2O_3 掺杂 δ-Ni_2Al_3 涂层截面 SEM 像和相应元素的面分布图

Fig.3 Cross-sectional STEM (TEM in scanning mode) morphologies and the corresponding elemental X-ray mappings of the Cr_2O_3 dispersed δ-Ni_2Al_3 coating



的颗粒A)，可见体系内部的氧化物均为Al_2O_3，且部分Al_2O_3颗粒在铝化物退化前沿 (靠近铝化物/镀层界面处) 富集。同时，在铝化物退化前沿，Ni和Al的浓度变化梯度较陡，可见界面处Ni和Al的互扩散并不显著。根据氧化后的形貌特征，可以将退化形成的富Ni的β-NiAl相分为两个区域：有Al_2O_3及空洞存在区域I和致密干净的区域II。同时，将区域I和区域II的界面用“S_1”表示，区域II和原Ni-Cr_2O_3复合镀层之间的界面用“S_2”表示。

相较而言，未掺杂δ-Ni_2Al_3在1000 ℃氧化20 h后退化成了明显的两层 (图6b)，分别标记为层1和层2。结合XRD和EDS结果可知，层1为富Ni的β-NiAl相 (箭头所指处Al浓度为38 at.%)，层2为γ'-Ni_3Al相 (箭头所指处Al浓度为26 at.%)。从EDS线扫描结果可以看到，在铝化物退化前沿Ni和Al的元素深度变化较为平缓，Al浓度在距层2/基体界面约10 μm处仍为12 at.% (如箭头所示)，这印证了铝化物涂层和基体之间发生了明显的互扩散。通过对以上两个铝化物涂层体系退化情况对比可知，氧化过程中，δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3体系中的Cr_2O_3完全转化为Al_2O_3，且部分Al_2O_3颗粒在铝化物/基体界面富集，此富集层可以充当扩散障，阻碍涂层和基体的互扩散。

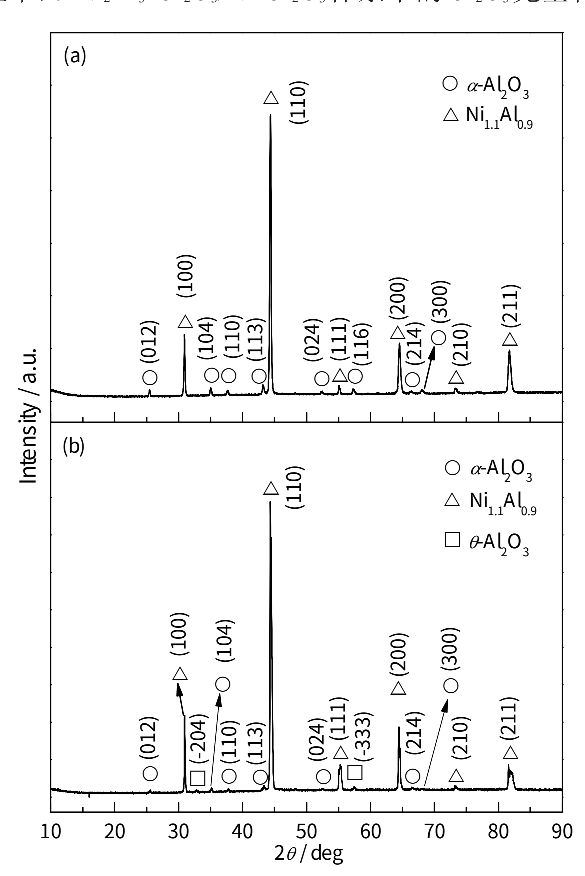


图5 δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3和δ-Ni_2Al_3/Ni体系1000 ℃恒温氧化20 h的后XRD谱

Fig.5 XRD patterns of δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3 (a) and δ-Ni_2Al_3/Ni (b) coating systems after 20 h isothermal oxidation at 1000 ℃

4 讨论

对于掺杂Cr_2O_3的δ-Ni_2Al_3/Ni涂层体系，其高温氧化后有两个重要发现：一是铝化物退化前沿出现Al_2O_3富集层；二是Al_2O_3富集层可以作为扩散障阻碍铝化物涂层和基体的互扩散。根据Cr_2O_3掺杂铝化物涂层在氧化前后相成分和结构的变化，结合我们对δ-Ni_2Al_3-CeO_2/Ni-CeO_2涂层体系真空退火后铝化物退化前沿CeO_2富集层形成机制的研究[9]，认为Al_2O_3扩散障的内生机制可以用“界面拖曳模型”解释。该Al_2O_3扩散障的形成过程分析如下。

(1) 氧化一开始，δ-Ni_2Al_3涂层 (区域I)/Ni镀层之

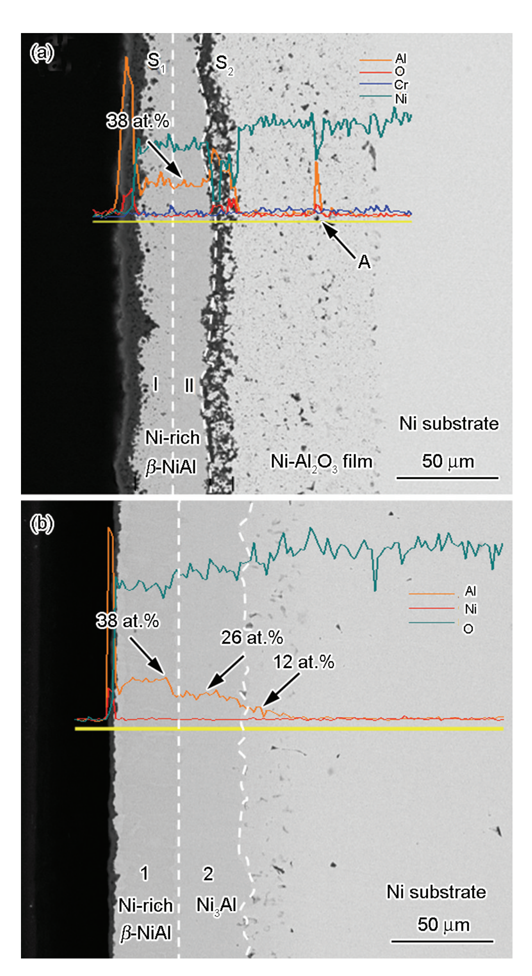


图6 δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3和δ-Ni_2Al_3/Ni涂层体系在1000 ℃恒温氧化20 h后的截面形貌和相应的元素线分布及局部Al定量分析结果

Fig.6 SEM cross-sectional morphologies of δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3 (a) and Ni_2Al_3/Ni (b) coating systems after 20 h isothermal oxidation at 1000 ℃, with the EDS line scans of Al and Ni and local quantitative measurements of Al

间发生 δ-Ni_2Al_3 中的Al向内而基体中的Ni向外的互扩散。δ 相在1000 ℃时成分变化区间很窄，在铝化物/基体界面附近很容易退化形成 β 相 (区域II)。由此形成两个新的界面，δ-Ni_2Al_3/β-NiAl界面，记为 S_1；β-NiAl/γ-Ni界面，记为 S_2 (图6a)。

(2) 随着 δ-Ni_2Al_3 涂层中的Al向外扩散形成 Al_2O_3 膜，以及Al和Ni在 S_1 界面处的互扩散，区域I内的 δ 相在1000 ℃氧化20 h后完全转变为富镍的 β 相 (图5和图6a)。在此过程中，δ-Ni_2Al_3 相因氧化发生的退化可以描述如下[13]：

$$44Ni_2Al_3 + 45O_2 \rightarrow 30Al_2O_3 + 80Ni_{1.1}Al_{0.9}$$

根据 δ 相和 β 相的摩尔质量和密度 (δ 相为4.8 g/cm^3，β 相为6.18 g/cm^3)，对比 δ 相和 β 相的摩尔体积，发现由于氧化造成的 δ 相向富镍的 β 相转变的过程中有37%体积收缩。因涂层的表面积一定，故区域I的厚度较原始 δ-Ni_2Al_3 涂层有所减小 (图5a)。与此同时，随着Ni和Al在 S_2 界面的互扩散，镀层中的 γ-Ni反应生成 β 相，在相转变的过程中存在200%的体积膨胀[9]。伴随着体积膨胀，S_2 会像Ni镀层的方向推移。S_2 会扫过Ni镀层中弥散的氧化物颗粒并拖曳颗粒随其一起移动，从而导致氧化物颗粒在 S_2 相界面处富集。

(3) 随着时间的延长，S_2 处富集的氧化物颗粒数目增加，颗粒—相界面体系的运动会愈来愈慢。由此，Al_2O_3 富集层起扩散障作用，阻碍基体和涂层之间的互扩散 (见图6)。

从以上对于 Al_2O_3 扩散障内生过程的描述可知，其本质上和 CeO_2 扩散障的内生机制一致，可以用“界面拖曳模型”解释。

5 结论

(1) 在Ni-Cr_2O_3 复合镀层上渗铝制备了 δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3 涂层体系，其中 δ-Ni_2Al_3 中的部分 Cr_2O_3 颗粒转化为 Al_2O_3。

(2) 在氧化过程中，δ-Ni_2Al_3-Cr_2O_3/Ni-Cr_2O_3 涂层体系表面氧化膜形成后，涂层体系中的 Cr_2O_3 颗粒在热力学上变得不稳定，逐渐转化为 Al_2O_3 颗粒，其中在Ni-Cr_2O_3 镀层中的颗粒会因Al和Ni的互扩散而被铝化物/镀层界面拖动，形成氧化物颗富集层，它进而起扩散障作用，阻碍铝化物涂层因互扩散所致的退化。

参考文献

[1] Sivakumar R, Mordike B L. High temperature coatings for gas turbine blades: A review [J]. Surf. Coat. Technol., 1989, 37(2): 139

[2] Smialek J. Oxide morphology and spalling model for NiAl [J]. Metall. Trans., 1978, 9(3)A: 309

[3] Hou P Y. Tolpygo V K. Examination of the platinum effect on the oxidation behavior of nickel-aluminide coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 202(4-7): 623

[4] Peng X, Li T, Pan W P. Oxidation of a La_2O_3-modified aluminide coating [J]. Scr. Mater., 2001, 44(7): 1033

[5] Simonetti M, Caron P. Role and behaviour of μ phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy [J]. Mater. Sci. Eng., 1998, A254(1/2): 1

[6] Knotek O, Lugscheider E, Löffler F, et al. Diffusion barrier coatings with active bonding designed for gas turbine blades [J]. Surf. Coat. Technol., 1994, 68/69: 22

[7] 王心悦, 辛丽, 韦华等. 高温防护涂层研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 175

[8] 李伟洲, 王启民, 孙超. 高温防护涂层扩散阻挡层的研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(5): 30

[9] Tan X X, Peng X, Wang F H. The mechanism for self-formation of a CeO_2 diffusion barrier layer in an aluminide coating at high temperature [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 224: 62

[10] Xu C, Peng X, Wang F H. Cyclic oxidation of an ultrafine-grained and CeO_2-dispersed δ-Ni_2Al_3 coating [J]. Corros. Sci., 2010, 52(3): 740

[11] Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances [M]. Weinheim: VCH, 1995

[12] Visuttipitukul P, Limvanutpong N, Wangyao P. Aluminizing of nickel-based superalloys grade IN 738 by powder liquid coating [J]. Mater. Trans., 2010, 51(5): 982

[13] 施国梅, 张尊礼, 史风岭等. 铂改性铝化物涂层的研究进展 [J]. 材料热处理技术, 2012, 41(10): 159

